

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-70476

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C09D 5/08	PQE			
	PPZ			
183/02	PMP			

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-240300

(22)出願日 平成5年(1993)9月2日

(71)出願人 390033628

中国塗料株式会社

広島県広島市中区紙屋町二丁目1番22号

(72)発明者 原田 伸

広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号

中国塗料株式会社技術部内

(72)発明者 太田 洋二郎

広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号

中国塗料株式会社技術部内

(72)発明者 要田 壮史

広島県広島市中区吉島東1丁目15番2号

中国塗料株式会社技術部内

(74)代理人 弁理士 松田 三夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 一次防錆塗料組成物

(57)【要約】

【構成】 亜鉛末及びシリケート系結合剤を主成分とする組成物において、亜鉛末100重量部に対して、ゼオライトを5重量部以上含有させている。

【効果】 ビットやブローホールの発生を顕著に抑制することができるため、ビットの手直し工数を大巾に低減できるし、溶接の高速化による生産性の向上が可能であり、防食性は全く損なわれない。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛末及びシリケート系結合剤を主成分とする組成物において、ゼオライトを含有してなることを特徴とする一次防錆塗料組成物。

【請求項2】 請求項1において、ゼオライトは、亜鉛末100重量部に対して、5重量部以上含有していることを特徴とする一次防錆塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば大型鋼構造物の建造期間中の鋼材の発錆を防止するために塗装される一次防錆塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 船舶や橋梁などの大型鋼構造物の建造は、前もって除錆し、一次防錆塗料を塗装した鋼板を用いる方法、いわゆるショッププライマ方式で行われるのが一般的である。一次防錆塗料の塗装の主目的は、建造期間中の鋼材の発錆を防止することであるが、さらに建造が溶接によって行われることから、溶接への悪影響のないことが強く求められる。溶接への悪影響は、溶接部にガスの抜け孔の気孔（ピット）や泡を閉じ込めた内部空隙（ブローホール）として現れ、溶接強度の低下や塗装の欠陥に結びついて構造物の寿命や安全性を損なう。これらの欠陥は、溶接速度の上昇に伴って急激に発生度合が増加する。

【0003】 溶接技術は、自動溶接による高速溶接を可能としているが、溶接欠陥が発生すると、その検査及び補修に要する工数が莫大であるため、溶接の高速化が阻まれているのが実情である。

【0004】 また、一次防錆塗料が溶接性を阻害する原因は、溶接時に鉄の融点を超える高温が加えられる際、一次防錆塗膜より有機物の分解ガス、付着水や結晶水の蒸気及びその分解ガス、さらには塗膜中に多量に含有される金属亜鉛の気化ガスなどが発生するためである。これらのガスは、溶解した鉄が冷えて固まる間に溶接部にピットやブローホールを生じることとなる。

【0005】 そのため、従来からガスの発生量を減少させるためにその発生源を減少させる努力が払われ、今日最も溶接性の優れた一次防錆塗料として普及している無機ジンクショッププライマには、結合剤として有機物の最も少ないシリケート系結合剤の採用、結晶水や付着水の少ない顔料の採用、さらに亜鉛の量の減少などが図られてきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、亜鉛の量の減少は防錆期間の短縮を伴うため、自ずと限界がある。また、亜鉛の量を減少させる方法では防食性が著しく損なわれる。そこで本発明の目的は、無機ジンクショッププライマの防食性を損なうことなく、溶接性を大巾に向上した一次防錆塗料組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の特徴は、亜鉛末及びシリケート系結合剤を主成分とする組成物において、ゼオライトを含有させたところにあり、さらにこのゼオライトの含有量を亜鉛末100重量部に対して5重量%以上としたところにある。

【0008】 本願発明者は、亜鉛の悪影響を防止する材料を探索した結果、ゼオライトが極めて効果が高いことを見出し、本発明を完成した。

【0009】 ゼオライトは、 $Al-O_2$ 、 SiO_2 の混合結晶であって、一般式 $M_x/n \cdot [(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot ZH_2O$ で表されるアルミノケイ酸塩鉱物で、大きい結晶内空隙を有することに特徴がある。

【0010】（式中、Mは原子価nの金属陽イオンまたはアンモニウムイオンを、X+Yは単位格子当たりのAl、Si原子を中心とする4面体数を、Zは水分子のモル数をそれぞれ示す。）

【0011】 AlO_2 と SiO_2 の比率、陽電荷の種類、結晶の形成条件などによって多様な結晶構造をとることが知られている。天然物としても存在するが、近年では多様なゼオライトが合成されており、適宜選定して用いることができる。

【0012】 ゼオライトの構造は、 $Si-O-Si$ 、 $Si-O-Al$ 、 $Al-O-Al$ の結合によって構成される4員環、6員環、8員環、4員2重環、6員2重環、カンクリナイト単位（11面体）、ソーダライト単位（角割とし8面体）などの基本構造が組合わさってできている。未だ構造の明らかとなっていないものもあるが、これまでに結晶構造の解明されたゼオライトとしてはホウフツ石（ $Na_{16}Al_{16}Si_{12}O_{96} \cdot 16H_2O$ ）、ダクフツ石（ $Ca_4Al_8Si_{16}O_{48} \cdot 16H_2O$ ）、ソーダフツ石（ $Na_{16}Al_{16}Si_{12}O_{96} \cdot 16H_2O$ ）、トムソンフツ石（ $Na_4Ca_8Al_{20}Si_{20}O_{80} \cdot 24H_2O$ ）、エジントンフツ石（ $Ba_2Al_4Si_6O_{20} \cdot 8H_2O$ ）、ソーダライト（ $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2NaCl$ ）、カンクリナイト（ $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ ）、グメリナイト（ $(Na_2 \text{ or } Ca)_4Al_8Si_{16}O_{48} \cdot 24H_2O$ ）、シャバサイト（ $Ca_6Al_{12}Si_{12}O_{72} \cdot 40H_2O$ ）、エリオナイト（ $(Na_2, Ca \text{ or } etc.)_{4.5}Al_9Si_{17}O_{72} \cdot 27H_2O$ ）、オフレタイト（ $(Na_2, Ca \text{ or } etc.)_2Al_4Si_{14}O_{56} \cdot 14H_2O$ ）、ゼオライトL（ $K_6Na_9Al_9Si_{27}O_{72} \cdot 21H_2O$ ）、カイジュウジ石（ $(K \text{ or } Na)_{10}Al_{10}Si_{12}O_{64} \cdot 20H_2O$ ）、ジスモンドフツ石（ $Ca_4Al_8Si_8O_{32} \cdot 16H_2O$ ）、ユガワラフツ石（ $Ca_2Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 8H_2O$ ）、キフツ石（ $Ca_4Al_8Si_{10}O_{72} \cdot 24H_2O$ ）、タバフツ石（ $Na_2Ca_4Al_{10}Si_{12}O_{72} \cdot 28H_2O$ ）、プリ

ユースターフツ石 ($(\text{Sr}, \text{Ba or Ca})_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{11} \text{O}_{31} \cdot 10 \text{H}_2 \text{O}$), モルデナイト ($\text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{38} \cdot 24 \text{H}_2 \text{O}$), ダキアルドフツ石 ($\text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{38} \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$), ハクフツ石 ($\text{Ca}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{38} \cdot 16 \text{H}_2 \text{O}$), フェリエライト ($\text{Na}_2 \text{Mg}_2 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{37} \cdot 18 \text{H}_2 \text{O}$), ピキタイト ($\text{Li}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$), ホージャサイト ($(\text{Na}_2 \text{Ca or Mg})_2 \text{Al}_6 \text{Si}_{13} \text{O}_{54} \cdot 240 \text{H}_2 \text{O}$), ゼオライトA ($\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2 \text{O}$), ゼオライトZK-5 ($\text{Na}_{10} \text{Al}_{10} \text{Si}_{10} \text{O}_{40} \cdot 98 \text{H}_2 \text{O}$), ポーリンジャイト ($(\text{K}_2 \text{Ca or Na}_2)_7 \text{Al}_{16} \text{Si}_{52} \text{O}_{184} \cdot \sim 700 \text{H}_2 \text{O}$) などがある。

【0013】以上のゼオライト類を、現在までに明らかとなっている構造をもとに整理すると、ホウフ石群、ホウジャサイト群、シャバサイト群、ソーダフツ石群、ジュウジフツ石群、モルデナイト群にとりまとめられる。

【0014】これらのゼオライトは、本発明の一次防錆塗料組成物の亜鉛末100重量部に対して5重量部以上、より好ましくは10重量部以上配合することが好適である。それは、ゼオライトは、亜鉛末100重量部に対して5重量部未満であると、無機ジंकショッププライマの防食性を損い、溶接性が向上しないことがあるためである。

【0015】本発明の一次防錆塗料に用いる結合剤としては、アルコキシシラン、アルキルアルコキシシランの部分加水分解物、この部分加水分解物とコロイダルシリカの混合物、この部分加水分解物とコロイダルシリカの反応縮合物などを用いることができる。

【0016】本発明の一次防錆塗料に用いる他の成分としては、リン酸系、亜リン酸系、モリブデン酸系、ホウ酸系の防錆顔料、シヤニンググリーン、シアニンブルー、弁柄、カーボンブラック、チタン白など一般の塗料に用いられる着色顔料、シリカ末、タルク、カオリン、長石粉、ルチルフランワー、亜鉛華、アルミナ粉、硫酸バリウムなどの体質顔料、さらにエロジール、有機ベントナイト、酸化ポリエチレンなどの沈降防止剤、その他アルコール系、ケトン系、エステル系、芳香族系、グリコール系などの溶剤など一般の塗料用原材料を適宜選定して

用いることができる。

【0017】

【作用】ゼオライトによる本発明の効果を発揮する作用の詳細は、未だ完全には明らかとはなっていないが、結晶内空隙の有する吸着能およびイオン交換能によるものと推定される。即ち、亜鉛はその沸点が930℃で、鉄の融点1,535℃以上の高温域においては、高い蒸気圧を有し、一部はプラズマ化していることも考えられる。ゼオライトの結晶内空隙径は、3~10Åと、亜鉛原子径2.66Å, 亜鉛イオン径1.48Åに対して吸着やイオン交換を行なうのに十分に大きいことから、亜鉛の気化ガスが補足され、ガス圧が低下するものと推量される。

【0018】

【発明の効果】本発明によると、ピットやブローホールの発生を顕著に抑制することができるため、ピットの手直し工数を大巾に低減できるし、溶接の高速化による生産性の向上が可能であり、防食性は全く損なわれない。

【0019】

【実施例】以下実施例によって本発明をより具体的に説明する。

主剤の調整

エチルシリケート-40 (日本コロコート社製) 320g, イソプロピルアルコール320gを1リットルのフラスコに仕込み、35%塩酸0.5gと脱イオン水45.5gの混合物を攪拌しながら徐々に加え、55~60℃に4時間保持した後、154gのイソプロピルアルコールを加えて放冷し、主剤を調整した。

【0020】このようにして調整した主剤を、比較例1, 2, 実施例1~13に共通して用いた。

【0021】ペーストの調整

表1に示す比較例1, 実施例1~10のペースト組成のうち、亜鉛末を除く全量をプラスチック容器に仕込み、ガラスビーズを加えて密封し、ペイントシェーカーで1時間振盪した後亜鉛末を加えてさらに5分間振盪してペーストを調整した。

【0022】

【表1】

	比較例		実施例									
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<主剤>	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
<ペースト>												
亜鉛末	27	15	27	27	27	33.4	27	27	27	27	27	27
亜鉛華3号		6										
シリカ末	16.4	22.4	14.4	11.4	6.4		6.4	6.4	6.4	6.4		6.4
ゼオライト A			2	5	10	10						
ゼオライト B							10					
ゼオライト C								10				
ゼオライト D									10			
ゼオライト E										10	16.4	
ゼオライト F												10
有機ベンツナイト	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化ポリエチレン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
IPA	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
イソブチルアルコール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
キシロール	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
防食性 (カ月)	6	3	6	6	6	8	6	8	6	6	6	6
溶接性												
600 mm / 分	C	B	B	B	A	B	A	A	A	B	A	B
700 mm / 分	D	C	C	B	A	A	A	A	A	A	A	B
800 mm / 分	E	D	D	C	A	C	A	A	B	B	A	C
900 mm / 分	E	D	C	C	A	B	A	B	A	B	A	C

供試塗料のペーストに用いた原材料は次の通りである。

亜鉛末 (本荘ケミカル社製)

亜鉛華3号 (白水化学社製)

シリカ末 (富士タルク社製)

カーボンブラック (三菱化学社製)

ゼオライトA (日本化学工業社製、ゼオスター-CX

100P, Ca陽イオン,

細孔径8

50 A)

7

ゼオライトB (日本化学工業社製, ゼオスターNX
100P, Na陽イオン, 細孔径9
A)

ゼオライトC (日本化学工業社製, ゼオスターCA
100P, Ca陽イオン, 細孔径5
A)

ゼオライトD (日本化学工業社製, ゼオスターNA
100P, Na陽イオン, 細孔径4
A)

ゼオライトE (東洋ソーダ社製, ゼオラム4A, N 10
a陽イオン, 細孔径4A)

ゼオライトF (石見鉱山社製, イワミライト)

有機ベントナイト (NLケミカル社製)

酸化ポリエチレン (楠本化成社製, 20%キシロールカ
ット品)。

【0023】表1に示すように、主剤40部とペースト
80gとを混合しサンドブラスト処理した鋼材に、エア
ースプレーにて乾燥膜厚15 μ mとなるように吹付け塗
装し、常温で7日間乾燥して供試した。防食性評価用
には、100 \times 200 \times 3.2mm tサイズの鋼板を用 20
い、溶接試験用には100 \times 500 \times 12mm tの平板
と50 \times 500 \times 12mm tの立板を用いた。ただし、
溶接試験用試験片は、平板のみ塗装した。

【0024】試験方法

防食性は、100 \times 200 \times 3.2mm tの試験片を、
南面45度の曝露台で6カ月間曝露し、発錆を防止でき
た期間(月数)で評価した。

【0025】溶接試験は、長尺状の平板の上面に、その
長手方向に、長尺状の立板を直角に組み合わせて逆T字

8

状にし、以下に示す溶接条件で水平隅肉溶接を実施し
た。

【0026】溶接条件

溶接方法：炭酸ガスシールドアーク溶接, ツインシング
ル

ワイヤー： ϕ 1.2mm, フラックス入

電圧：32V

電流：310A

速度：600mm/分, 900mm/分

脚長：4.5 \sim 5mm目標

第2溶接ビードについて、ビットの発生数を数えた後、
ガウジングして溶接ビード内のブローホール発生率を調
べた。

【0027】ビットの発生数に応じて次のように評価し
た。

A：0 \sim 0.1個/m、B：0.2 \sim 0.4個/m、
C：0.5 \sim 1.0個/m、D：1.1 \sim 2.0個/
m、E：2.1 \sim 4.0個/m。

【0028】ブローホールの発生率については、次のよ
うに評価した。

A：0 \sim 0.5%、B：0.6 \sim 1.5%、C：1.6
 \sim 3.0%、D：3.1 \sim 5.0%、E：5.1 \sim %。
以上。

【0029】試験は、繰返しを5回行ない平均値で評
価した。その結果を表1に示す。

【0030】実施例1 \sim 10は、比較例1に比べてピッ
トやブローホールが減少し溶接速度の大幅な向上が可能
である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.